

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-095386

[ST.10/C]:

[JP2002-095386]

出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

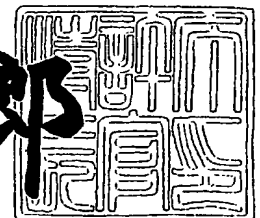
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033412

【書類名】 特許願
【整理番号】 22735B272
【提出日】 平成14年 3月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08C 1/04
【発明の名称】 タイヤケース部材用ゴム組成物及び空気入りタイヤ
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内
【氏名】 近藤 肇
【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003171
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9700653
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤケース部材用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%であるように調整された天然ゴムラテックスを凝固して得られた天然ゴムを含むことを特徴とするタイヤケース部材用ゴム組成物。

【請求項 2】 天然ゴムが、前記脱蛋白処理後の天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離せずに凝固し、乾燥処理して得られるものである請求項 1 記載のタイヤケース部材用ゴム組成物。

【請求項 3】 タイヤケース部材が、タイヤ内部部材である請求項 2 記載のタイヤケース部材用ゴム組成物。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤケース部材。

【請求項 5】 請求項 1、2 又は 3 に記載のゴム組成物をベルト又はカーカスプライのコーティングゴムとして用いたものである請求項 4 記載のタイヤケース部材。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 記載のタイヤケース部材を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タイヤケース部材用ゴム組成物に関し、詳しくは、天然ゴムを用いたゴム組成物であって、特に耐亀裂成長性やコードとの接着性が改良されたゴム組成物、及びこのゴム組成物を適用した空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

タイヤゴム部材の中でも、特に繰り返し応力や剪断応力が集中する、例えばベルトコード末端付近やプライ周辺のゴム部材などにおいては、機械的特性、低発

熱性と共に、耐亀裂成長性や接着性に優れたゴムが要求され、このようなゴム部材には、通常天然ゴムが好んで用いられている。

ところで、一般に天然ゴムは加工性が合成ゴムと比較すると劣っている。これは、原料となる天然ゴムラテックスの非ゴム成分中に存在する蛋白質に含まれるポリペプチド結合を介してポリマー分子同士の絡み合いが増加し、見かけの分子量が非常に大きくなり、ゴムのムーニー粘度上昇をもたらすためである。

【0003】

このような天然ゴムの加工性を改良するため、例えば特開平6-329838号には、総窒素含有量が0.1重量%以下となるように高度に脱蛋白した天然ゴムが記載されている。また、最近では、医療用天然ゴム製品など特殊用途として、天然ゴムの脱蛋白技術についての多くの提案がされ、蛋白質などの非ゴム成分を高度に除去した天然ゴムは知られている（特開平8-143606号公報，特開平11-71408号公報，特開2000-19801号公報など）。

しかし、従来のように、ほぼ完全に蛋白質を取り除いたものは、加工性は向上するものの、老化防止作用や加硫促進作用を有する非ゴム成分がほぼ完全に取り去られるために、従来の脱蛋白天然ゴムを用いたゴム組成物においては、機械的特性や低発熱性はむしろ低下する傾向にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下、天然ゴムを用いたタイヤケース部材用ゴム組成物として、良好な機械的特性、低発熱性と共に、耐亀裂成長性や接着性に優れたゴム組成物を提供することを目的とするものである。また、このゴム組成物を用いて走行耐久性に優れた空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、天然ゴムラテックスの非ゴム成分に含まれる蛋白質を一定範囲で部分分解したラテックスから得られた天然ゴムを用いることが上記課題を解決するのに有効であることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを処理して得られた天然ゴムを含むことを特徴とするタイヤケース部材用ゴム組成物を提供するものである。

また本発明は、上記のゴム組成物を用いたタイヤケース部材及び空気入りタイヤを提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、タイヤケース部材用ゴム組成物に用いられる天然ゴムとしては、天然ラテックスの脱蛋白処理により、特定範囲の総窒素含有量を含むように調整されたラテックスから得られたものが用いられる。

ここで、タイヤケース部材とは、トレッドゴムを除く全てのゴム部材が含まれ、例えばベルト、カーカスプライ、プライ間のスキージーゴム、トレッドとベルト間のクッションゴム、ビードフィラー、ガムチェーファー、サイドウォールゴムなどが挙げられる。本発明のゴム組成物は、少なくとも一つのタイヤケース部材に適用される。

【0007】

本発明で用いられる前記天然ゴムは、脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した総窒素含有量が、固形成分中0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを凝固して得られるゴムであることが必要である。原料となる天然ゴムラテックスは特に限定されず、フィールドラテックスや市販のラテックスなどを用いることができる。

本発明において、天然ゴムラテックスの脱蛋白化は公知の方法で行なうことができる。例えば、酵素を用いた分解処理方法、界面活性剤を用い繰り返し洗浄する方法、酵素と界面活性剤とを併用する方法、ナトリウムメトキシドを用いたエステル交換処理方法、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いたケン化法などがある。

【0008】

ここで、酵素としては、プロテアーゼの他、ペプチターゼ、セルラーゼ、ペク

チナーゼ、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ等を単独又は組み合わせて用いることができる。これらの酵素の酵素活性は0.1～50 APU/gの範囲が適当である。

蛋白分解酵素の添加量は、天然ゴムラテックス中の固形成分100重量部に対して0.005～0.5重量部、好ましくは0.01～0.2重量部の範囲で用いるのが適当である。蛋白分解酵素の添加量が上記範囲を下回ると、蛋白質の分解反応が不十分になるおそれがあるために好ましくない。一方、蛋白分解酵素を上記範囲を超えて添加すると脱蛋白化が進みすぎ目的の加工性と物性のバランスがとれなくなってしまう。

【0009】

本発明において、蛋白分解処理を行なう際には、蛋白分解酵素と共に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤等を添加することができる。

本発明においては、上記の脱蛋白手法により、ラテックス固形分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%になるように調整することが必要である。

この窒素は、ポリペプチド結合の窒素に由来するものである。ポリペプチド結合の定量は赤外分光分析により蛋白質のポリペプチド結合による 3280 cm^{-1} の吸光度を測定することにより行なうことができる。ここで、総窒素含有量0.12重量%はポリペプチド結合をほぼ80%分解することを意味している。また、総窒素含有量0.30重量%はポリペプチド結合をほぼ20%分解することを意味している。

【0010】

なお、上記総窒素含有量の測定においては、蛋白質分解処理後のラテックスをそのまま直接乾燥したもの、もしくは酸凝固後乾燥したものは、ペプチド結合が分解していてもラテックス中に窒素成分が残存しているため、そのままケルダール法で総窒素含有量を求めても真の値より大きい。そこで、遠心分離処理することで分解した蛋白質を除去した後凝固、乾燥したサンプルをケルダール法によって総窒素含有量を求めることで、ペプチド結合分解率のメジャーとした。

総窒素含有量が0.12重量%未満であれば、機械的特性（特に引張り特性）や

低発熱性に悪影響を及ぼす。また、耐老化特性が悪化するおそれがある。本発明において、総窒素含有量が0.12重量%以上の特定範囲の場合に限り、ゴム組成物の引張り特性や低発熱性の改良効果が得られる。これは、ペプチド結合の分解により、ゴム粘度が適度に低下して、微粒化カーボンブラックなどのゴムへの分散性が向上することに起因すると考えられる。一方、0.30重量%を超えると加工性が劣る。このような観点から総窒素含有量は、0.12～0.30重量%特に好ましくは0.18～0.25重量%である。また、ポリペプチド分解率としては20～80%、特に30～70%が好ましい。

【0011】

上記の如く脱蛋白処理された天然ゴムラテックスは、非ゴム成分を分離することなく凝固することが好ましい。非ゴム成分を分離した場合には、耐老化特性が劣ることがある。前記処理ラテックスを凝固して得られたゴム成分は洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明における天然ゴムを得ることができる。

【0012】

本発明のタイヤケース部材用ゴム組成物においては、ゴム成分として、前記特定の天然ゴムを少なくとも5重量%含むことが好ましい。この量が5重量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られないことがある。ゴム成分中の該天然ゴムの好ましい含有量は10重量%以上である。

前記特定の天然ゴムと併用されるゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0013】

また、本発明のゴム組成物において配合される充填剤は特に限定されるものではないが、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウムなど通常ゴム工業に用いられるものが使用できる。カーボンブラックは、例えば、SAF、HAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなど種

々のグレードのカーボンブラックを使用することができる。また、シリカとしては特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。このような充填剤は、単独でまたは二つ以上のものを混合して用いることもできる。

この充填剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対し、30～120重量部の範囲、さらに40～80重量部が好ましい。

【0014】

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコッチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤などを含有させることができる。

本発明において、充填剤と混合される天然ゴムにおいては、タンパク質のペプチド結合の適度の分解により、天然ゴム分子の絡み合いが少なくなってゴムは応力緩和をし易くなり、その結果、ゴム組成物は耐亀裂成長性に優れたものになる。また、接着の阻害要因となる蛋白質が除かれるため接着性も向上する。さらに、ゴム粘度は適度に低下する結果、微粒状の充填剤のゴムへの分散性は向上し、機械的特性や低発熱性も向上することとなる。

このため、本発明におけるゴム組成物を、例えばベルトやカーカスプライゴムのコーティングゴムとして用いた場合には、走行後のタイヤにおけるコードセパレーション性、ゴム／コード接着性、ゴムの機械的特性（切断時伸びの保持率など）を著しく向上させることができる。

【0015】

本発明のタイヤケース用ゴム組成物は、特にタイヤ内部部材に好ましく適用される。タイヤ内部部材としては、例えばベルトコーティングゴム、カーカスプライコーティングゴム、スキージーゴム、クッションゴム、ビードフィラーゴムなどが挙げられる。また、カーカスプライに適用する場合のカーカスコードはスチールコード、有機繊維のいずれでもよいが、効果の点からはスチールコードが好ましい。

【0016】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は、下記の方法に従って行なった。

(1) ラテックス中の総窒素含有量の測定

測定の対象となるラテックスを、ラテックスセパレーター SLP-3000 (斉藤遠心機工業) を用いて、回転数 7500 rpm で遠心分離により分解した蛋白質を除去した後、酸凝固し乾燥して得られた固形成分をサンプルとして精秤し、ケルダール法によって総窒素含有量を測定し、固形成分量に対する割合 (重量%) として求めた。

(2) 天然ゴムのムーニー粘度

JIS K6300-1994 に準じ、100℃にてムーニー粘度 [ML₁₊₄/100℃] を測定した。

【0017】

(3) タイヤ性能試験

タイヤサイズが 185/70R14 の試験用タイヤについて、下記によりタイヤの耐久性を評価した。

上記サイズのタイヤを各 20 本作成し、実地で 8 万 km 走行させた後、タイヤを回収し、この走行後タイヤについて、下記項目の試験評価を行なった。なお、各評価は、タイヤ 20 本の平均値として求めた。

(a) 耐ベルトエンドセパレーション性

前記回収したタイヤの周上 2 カ所からベルト層を含むカットサンプルを作成し、ベルト端の亀裂長さ (セリアル側及び反セリアル側) を測定した。評価結果は、比較例 2 の値を 100 とした指数で示した。数値が大きい程、耐ベルトエンドセパレーション性が優れていることを示す。

【0018】

(b) ゴム/スチールコード接着性

前記回収したタイヤからベルト層を含むサンプルを取り出し、ベルト層中のスチールコードを剥離試験によって 50 mm/min の速度で引張り、露出したス

チールコード表面に付着したゴムの付着状態を目視にて評価し、下記の基準に従って判定した。

ランク A : ゴムの付着率 80%以上100%まで

ランク B : ゴムの付着率 60%以上80%まで

(c) ゴム破断伸び保持率

走行前タイヤ及び前記回収したタイヤから J I S K 6251 に従ってベルトコーティングゴムから 0.5mm の厚さにサンプルを切り出して、ダンベル状の試験片を作成した。これを J I S K 6301 に準拠した引張試験に供し、下式により切断時の伸び保持率を計算した。数値が大きい程、熱老化性に対する耐久性が優れていることを示す。

破断時の伸び保持率 (%) = [(走行後のベルトコーティングゴムの切断時の伸び) / (走行前のベルトコーティングゴムの切断時の伸び)] × 100

【0019】

<天然ゴムの製造方法>

製造例 1

(1) 天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程

水 136g にアニオン系界面活性剤〔花王(株)製「デモール」、界面活性剤濃度は 2.5 重量%〕 24.7ml、プロテアーゼ（ノボザイムズ製「アルカラーゼ 2.5L、タイプ DX」） 0.06g を加えて混合し、溶液（I）を調製した。

次に、固形分 20 重量%の天然ゴムラテックス 1000g をウォーターバス中にて 40℃ の恒温とし、攪拌しながら、溶液（I）を滴下し、5 時間同温度で攪拌を続け、天然ゴムラテックス（A）を得た。

(2) 凝固・乾燥工程

酸凝固して得られたゴム分を、130℃ に設定されたドラムドライヤーを 5 回通過させ、その後真空乾燥機にて 40℃ で 8 時間乾燥して天然ゴム（a）を製造した。

【0020】

製造例 2

製造例 1 において、プロテアーゼの代わりにペプチターゼ（萬邦通商製「デビトラーゼ」）を用い、天然ゴムラテックス（B）を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム（b）を製造した。

製造例 3

製造例 1 において、プロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 1 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス（C）を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム（c）を製造した。

【0021】

製造例 4

製造例 1 と同様にして、天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程で得た天然ゴムラテックス（A'）を得た。さらに続いて、ラテックスセパレーター S L P-3000（斉藤遠心機工業）を用いて、回転数 7500 rpm で遠心分離した後に、凝固・乾燥工程を経て天然ゴム（d）を製造した。

製造例 5

製造例 1 において、ペプチド結合分解工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴム（e）を得た。

上記製造例 1～5 の各凝固直前ラテックスについて固形成分中の総窒素含有量、及び得られた天然ゴム（a）～（e）のムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0022】

【表 1】

製造例による天然ゴム	第 1 表				
	a	b	c	d	e
製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	
脱蛋白酵素 ; 種類	プロテアーゼ	ペプチターゼ	プロテアーゼ	プロテアーゼ	—
脱蛋白酵素 ; 量	0.06g	0.06g	0.9g	0.04g	—
脱蛋白処理時間（時間）	5	5	8	5	—
脱蛋白後の遠心分離処理	なし	なし	なし	有り	なし
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	65	66	52	67	73
遠心分離後の総窒素含有率 (%)	0.16	0.19	0.015	0.17	0.47

【0023】

実施例 1～3 及び比較例 1, 2

製造例 1～5 で得られた第 1 表に示す各種類の天然ゴム a～e を用い、第 2 表

に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

【0024】

【表2】

第2表	
配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラック *1	60
老化防止剤6C *2	1
マノボンドC	1
亜鉛華	5
加硫促進剤DZ *3	1
硫黄	6

【0025】

- * 1 カーボンブラック：「シースト3」商標、東海カーボン（株）製
- * 2 老化防止剤6C：N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン
- * 3 加硫促進剤DZ：N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

上記の各ゴム組成物を、スチールコードカーカスプライのコーティングゴムに用いて、タイヤサイズ185/70R14のタイヤを試作し、前記の方法にて試験を行ない、走行後タイヤについて、耐ベルトエンドセパレーション性、ゴム/スチールコード接着性及びゴム破断伸び保持率を評価した。その結果を第3表に示す。

【0026】

【表3】

第3表					
ゴム組成物の評価	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
製造例による天然ゴム	a	b	c	d	e
耐ベルトセパレーション性(指数)	116	114	102	109	100
走行後ゴム/スチールコード接着性	A	A	B	B	B
切断時の伸び保持率(%)	65	63	53	45	59

【0027】

上記において、本発明における実施例1～3のタイヤは、脱蛋白後の総窒素含

有量が本発明の範囲である 0.12～0.30 重量%にあるものであり、比較例 1, 2 に比べれば、走行後タイヤの耐ベルトエンドセパレーション性が優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離を行なわなかったゴムを用いた実施例 1, 2 のタイヤにおいては、さらにゴム／スチールコード接着性及びゴム破断伸び保持率についても著しく優れている。

なお、比較例 1 のタイヤに用いた上記ゴムは、総窒素含有量が 0.015 重量%の高脱蛋白の天然ゴム (c) であり、比較例 2 のゴムは脱蛋白処理なしの天然ゴム (e) を用いたものであるが、いずれも本発明の効果は得られていない。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、天然ゴムを用いたタイヤケース部材用ゴム組成物として、良好な機械的特性、低発熱性と共に、耐亀裂成長性及び接着性に優れたゴム組成物を得ることができる。また、本発明のゴム組成物を用いた空気入りタイヤはセパレーションなどの故障が抑制され、その走行耐久性が向上する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 天然ゴムを用いたタイヤケース部材用ゴム組成物として、良好な機械的特性、低発熱性と共に、耐亀裂成長性や接着性が改良されたゴム組成物、及びこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 本発明は、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去して測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを処理して得られた天然ゴムを含むことを特徴とするタイヤケース部材用ゴム組成物、及びこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン